

Column packing material for gel permeation chromatography, process of preparation and use thereof.

Publication number: DE3934068

Publication date: 1991-04-18

Inventor: WULFF GUENTER PROF DR (DE); MINARIK MILAN (CS); OERSCHKES RALF JULIUS (DE)

Applicant: MACHEREY NAGEL & CO CHEM (DE)

Classification:

- international: *B01J20/285; B01D15/08; B01D15/34; B01J20/281; B01J20/32; G01N30/88; B01D15/08; B01D15/26; B01J20/281; B01J20/30; G01N30/00; (IPC1-7): B01D15/08; C08J7/16; C08J9/40; G01N30/48*

- European: B01D15/08; B01D15/34; B01J20/32

Application number: DE19893934068 19891012

Priority number(s): DE19893934068 19891012

Also published as:



EP0425848 (A)
US5091433 (A)
JP3170862 (A)
EP0425848 (B)

Report a data error he

Abstract not available for DE3934068

Abstract of corresponding document: **EP0425848**

A column packing material for gel permeation chromatography (GPC) consists of carrier particles having mean particle diameter from 1 to 50 μm , whose matrix is formed from an inorganic or organic, polymeric and porous hard material having a mean pore diameter from 6 to 50 nm and a pore volume from 0.1 to 3 ml/g, the pores of the matrix containing chemically bound polymer chains. According to the invention, this column packing material is characterised in that the polymer chains consist of non-crosslinked linear permeable polymers having an upper exclusion limit between 200 and 200,000, the pores of the matrix being completely filled by the polymer chains. The process according to the invention is characterised in that the pores of the carrier particles are filled by polymer chains chemically bound to the surface of the pores, the polymer chains being permeable to solvents and partially permeable to dissolved substances.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3934068 A1**

⑤① Int. Cl. 5:
B01D 15/08
C 08 J 9/40
C 08 J 7/16
G 01 N 30/48

②① Aktenzeichen: P 39 34 068.6
②② Anmeldetag: 12. 10. 89
④③ Offenlegungstag: 18. 4. 91

EINGANG
PAe Olbricht & Buchhold
21. Juni 2005

Frist:

DE 3934068 A1

⑦① Anmelder:
Macherey, Nagel & Co, 5180 Düren, DE
⑦④ Vertreter:
Paul, D., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 4040 Neuss

⑦② Erfinder:
Wulff, Günter, Prof. Dr., 4006 Erkrath, DE; Minárik,
Milan, Praha, CS; Oerschkes, Ralf Julius, 4156
Willich, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Mit Polymargelen gefüllte poröse Partikel für die Gelpermeationschromatographie und Verfahren zu deren Herstellung

DE 3934068 A1

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind poröse Partikel, die mit polymeren Gelen gefüllt sind, deren Herstellungsverfahren sowie ihre Verwendung als chromatographische Trägermaterialien. Durch die Einbringung des für chromatographische Zwecke sehr günstigen weichen Polymergels in eine harte, poröse Matrix sind derartige Materialien bei sehr guter chromatographischer Effizienz extrem druckstabil, nicht quellbar und auch trocken sehr gut lagerfähig.

In der Gelpermeationschromatographie (G.P.C.) benötigt man Säulenpackungen von Materialien, die eine hohe Zahl von Poren aufweisen, deren Durchmesser definiert und genau kontrollierbar ist. Diese Voraussetzungen werden durch anorganische, poröse Trägermaterialien, wie z. B. makroporöse Kieselgele, poröse Gläser, oder durch makroporöse Polymere, wie z. B. Styrol/Divinylbenzol-Copolymere, erfüllt. Beide erwähnten Typen haben große Poren (60–3000 Å Durchmesser) und ermöglichen somit die Trennung von Substanzen mit höheren Molekulargewichten. Zur Trennung von Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht braucht man ein Trägermaterial mit kleineren Poren. Diese sind mit den vorgenannten Trägermaterialien nicht erreichbar. Hierfür können homogen vernetzte Polymergele als Trägermaterialien verwendet werden. Die Trennung der Substanzen erfolgt hier durch unterschiedliche Diffusion im Korn, in dem die Polymerketten eine Maschennetzstruktur aufbauen und größere Substanzen in ihrer Diffusion behindern. Der prinzipielle Nachteil dieser Materialien ist ihre geringe mechanische Stabilität. Die Partikel sind recht weich und bei höheren Drucken deformierbar, wodurch eine Chromatographiesäule bei höheren Drucken verstopft. Aufgrund dieser Nachteile sind die an sich sehr selektiven homogenvernetzten, weichen Gele kaum noch auf dem Markt.

Heutzutage finden spezielle Trägermaterialien in diesem Molekulargewichtsbereich ihre Anwendung, deren genaue Herstellungsmethode aus der Literatur nicht ersichtlich ist. Diese Trägermaterialien enthalten aber keine anorganischen Bestandteile. Sie sind bezüglich ihrer Trennleistung sehr gut, ihre Druckstabilität ist durchschnittlich, ihre Handhabung und Lagerfähigkeit ist mangelhaft, und im Preis gehören sie zu den teuersten Materialien auf dem Gebiet der HPLC und G.P.C. Sie sind käuflich unter den Bezeichnungen PL-Gel, Styragel, TSK-Gel und Shodex-GPC-Säulen.

Allgemein bekannt sind Versuche, harte Partikel mit kleinen Poren darzustellen, die aber nicht zu Handelsprodukten geführt haben. Dabei wurden die Poren von Kieselgel mit Polymerschichten ausgekleidet, um die Poren zu verkleinern (B. Monrabal, *Chromatogr. Sci.* 19, 79 (1981)). Eine Diffusion innerhalb dieser Schichten war hierfür nicht erforderlich oder beabsichtigt, es wurden daher meist hoch vernetzte, nicht poröse Polymerschichten verwendet.

Ebenfalls aus der Literatur bekannt sind Versuche, die Oberflächen von Poren von porösen Festkörpern für den Gebrauch in der GPC durch Polymerbelegung zu deaktivieren (z. B. B. Sebille, J. Piquion, B. Boussonira, *Eur. Pat. Appl. EP 225 829 A2*, 16. Jun. 1987; A. Ivanov et al., *Mol. Genet. Mikrobiol. Virusol* (11) 39 (1987), CA 108, 3 42 86 198; Y. Komiya, H. Sasaki, K. Fukano, *Kokai Tokkyo Koho JP 55/5941*, 17. Jan. 1980). Weitere zahlreiche Arbeiten sind bekannt, in denen Säulenmaterialien hergestellt wurden, welche an der Oberfläche des Kieselgels chemisch gebundene Polymerschichten auf-

weisen, die zum Ionenaustausch, zur Reversed-Phase Chromatographie, zur Racemattrennung u. ä. verwendet werden sollen (z. B. H. Okamura, I. Kato, M. Hirao-ka, K. Toriumi; *Ger. Offen. DE 27 30 771*, 12. Jan. 1978; I. Shinichi, F. Kazuyuki, *U.S. 41 40 653*, 20. Feb. 1979; H. Figge, A. Deege, J. Koehler, G. Schomburg; *J. Chromatogr.* 351, 393 (1986); G. Wulff, D. Oberkobusch, M. Minárik, *Reactive Polymers* 3, 261 (1985); Daicel Chemical Industries Ltd., *Kogai Tokkyo Koho JP 57/1 47 434*, 11. Sept. 1982; Y. Kosaka et al., *Japan. Kokai JP 51/74 694*, 28. Jun. 1976; A.V. Il'ina et al., *SU 6 87 081*, 25. Sept. 1979).

In allen diesen Arbeiten erfolgt die Trennung in der Chromatographiesäule durch andere Prinzipien als die der GPC. Weiterhin werden in allen Fällen mehr oder weniger dünne Schichten von Polymer auf der Poren-oberfläche verwendet, um, wie ausdrücklich erklärt wird, die Diffusion in den frei bleibenden Räumen des Korns gut möglich zu machen.

Wir haben nun überraschend gefunden, daß mit homogenen Polymergelen vollständig gefüllte poröse Materialien ausgezeichnete chromatographische Trägermaterialien darzustellen. Dabei läßt sich die Polymer-netzwerkstruktur im Polymergel der Poren durch die Anzahl von vinylgruppenhaltigen, kovalent gebundenen Haftgruppen an der Oberfläche der Poren des Festkörpers sowie durch die Anzahl und Länge der Polymerketten bestimmen. Die Herstellungsverfahren dieser Partikel sind ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

Bei erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren werden Moleküle mit polymerisierbaren Doppelbindungen oder auch Moleküle mit anderen reaktiven zur Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition geeigneten funktionellen Gruppen auf der Oberfläche von porösen Festkörpern in Konzentrationen zwischen 0,01 und 6 µmol/m² chemisch gebunden.

Als poröse Festkörper sind Materialien mit einem inneren Volumen von 0,1–3 ml/g (vorzugsweise zwischen 0,6–1,2 ml/g) und einem mittleren Porendurchmesser von 6–500 nm (vorzugsweise zwischen 10–50 nm) geeignet. Die mittlere Partikelgröße sollte zwischen 1 und 50 µm (vorzugsweise zwischen 3–10 µm) liegen und vorzugsweise eine kleinere Standardabweichung als 50% besitzen.

Als poröse Materialien kommen z. B. Kieselgel, Aluminiumoxid, Celite, Zeolithe, poröses Glas, aber auch makroporöse Polymere auf der Basis von Vinyl-, Vinyliden, Methacrylat, Acrylat o. ä. Monomeren mit geeigneten Vernetzern wie Divinylbenzol, Glykoldimethacrylat, Methylenbisacrylamid o. ä. in Frage. Grundsätzlich können jedoch alle porösen Materialien mit einer ausreichenden Inertheit und mechanischen Stabilität benutzt werden.

Die Bindung der polymerisierbaren Gruppierung kann nach literaturbekannten Verfahren erfolgen. Günstig ist u. a. die Bindung von Halogen- oder Alkoxy-silanen auf Kieselgel z. B. mit 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat oder 4-(Dimethylchlorsilyl)-styrol oder von Methacrylanhydrid auf Poly-hydroxy-ethylenmethacrylat.

Für den erfindungsgemäßen Anwendungszweck entscheidend ist die Einstellung der geeigneten Konzentration der polymerisierbaren Gruppen auf der Oberfläche der Poren, wie später näher ausgeführt wird. Zur Regulierung dieser Konzentration wird entweder eine mehr oder weniger große Menge bei der Reaktion eingesetzt oder es wird das Reagenz mit einem ähnlich gebauten Reagenz, jedoch ohne polymerisierbare Gruppe ver-

dünnt. In jedem Fall müssen beim Kieselgel, Glas, Zeolithe oder Celite nicht umgesetzte Silanolgruppen anschließend nach an sich bekannten Verfahren verkappt werden, was z. B. mit Hexamethyldisilazan oder ähnlichen Reagenzien erfolgen kann. Auch bei anderen Festkörpern müssen den späteren Anwendungszweck störende Gruppierungen an der Oberfläche deaktiviert werden.

Zum derartig modifizierten porösen Festkörper wird das zu polymerisierende Monomer oder Monomergemisch in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel in einer Menge von 0,1–10 g pro g Festkörper hinzugegeben. Vorzugsweise wird ein um 5–100% größeres Volumen an Monomer als das innere Volumen des Festkörpers benutzt. Anschließend wird das leichtflüchtige Lösungsmittel im Vakuum von 0,1–300 mbar und bei einer Temperatur von 0–100°C entfernt. Zum Aufbringen geringerer Monomermengen wird das Monomer zusätzlich mit einem schwerer flüchtigen Inertlösungsmittel wie Toluol, Xylol verdünnt. Als Monomere kommen alle für die radikalische Polymerisation geeigneten Monomere (Olefine, Styrolerivate, Acrylderivate, Methacrylatderivate usw.) in Frage. In diesem Falle wird der Monomermischung ein geeigneter Initiator (literaturbekannte Peroxide oder Azoverbindungen) zugesetzt. Anschließend wird für 1–100 Stdn. auf 30–120°C erhitzt. Zur Polymerisationsauslösung können auch andere literaturbekannte Verfahren benutzt werden (anionische, kationische, koordinative Polymerisation). Die Monomeren können aber auch so geartet sein, daß eine Polykondensation oder Polyaddition zum Aufbau des Polymeren möglich ist.

Nach der Polymerisation wird das nicht chemisch gebundene Polymer mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels (d. h. mit einem Lösungsmittel, das dieses Polymer gut löst) erschöpfend ausgewaschen und anschließend das mit dem Polymer gefüllte poröse Material getrocknet.

Derartig hergestellte Materialien stellen ausgezeichnete Packungsmaterialien für chromatographische Säulen speziell für die Gelpermeationschromatographie dar. Eine der erfindungsgemäßen Besonderheiten dieser GPC-Materialien besteht darin, daß die Netzwerkmaschenstruktur des Polymers, das die Ausschlußgrenzen für die zu trennenden Substanzen festlegt, nicht durch den Zusatz von üblichen bifunktionellen Vernetzern kontrolliert wird. Es handelt sich hier um die neuartige Art der Vernetzung über die Haftgruppen an der Oberfläche. Wie Abb. 1 zeigt, können durch die Zahl der Haftgruppen auf der Oberfläche der Poren bei der Herstellung die Ausschlußgrenzen für die GPC gesteuert werden. Sie können auch in der üblichen Weise durch Zusatz von Vernetzern gesteuert werden, doch ist dann der Massentransfer in der Chromatographie wesentlich ungünstiger. Die Ausschlußgrenzen können weiterhin in einem gewissen Ausmaß durch die Anzahl von Polymerketten pro Hohlraum bzw. deren Polymerisationsgrad gesteuert werden. Eine geringere Anzahl von Polymerketten erhält man durch Verkürzung der Polymerisationszeit (Abb. 2) oder durch Verdünnen der Monomermischung mit einem schwerer flüchtigen Inertlösungsmittel bei der Auftragung auf das poröse Material und bei der anschließenden Polymerisation (Abb. 3). Der Polymerisationsgrad der Ketten kann durch den Anteil an Initiator, durch Zusatz von Überträgern bei der Polymerisation oder durch die Polymerisationstemperatur gesteuert werden. Auch hierdurch werden die Ausschlußgrenzen beeinflusst (Abb. 4). Bei kleinerem Poly-

merisationsgrad der Ketten ist der Massentransfer günstiger und das Material läßt sich besser in die Säule packen.

Weitere erfindungsgemäße Vorteile der so hergestellten Materialien sind die mechanische Widerstandsfähigkeit, da die an sich weichen polymeren Gelphasen durch die harte poröse Struktur der Festkörper geschützt sind. Sie können daher bei allen in der HPLC üblichen Drucken benutzt werden. Wie die Abb. 5a–c zeigen, ist die Trennleistung bei hohen Flußraten und hohen Drucken sehr gut, sie zeigt ein Maximum bei 1 ml/Min, wodurch Trennungen in 2,4 Min beendet sind. Aber auch bei 3 ml/Min und 388 bar ist die Trennung noch gut und nach 0,8 Min beendet. Die Partikel lassen sich einfach und mit guter Qualität in Säulen füllen und der Säuleninhalt ist praktisch nicht quellbar. Lösungsmittel können während der Chromatographie direkt gewechselt werden und die Säulen können auch trocken aufbewahrt werden, ohne daß Qualitätseinbußen eintreten. Die Säule mit Füllung kann sogar längere Zeit offen auf 80°C erhitzt werden und anschließend wieder benutzt werden. Die Trennleistung verändert sich nicht. Auch plötzliche Druckerhöhungen verursachen keine Verschlechterung der Säulenfüllung.

Besonders günstig als poröses Material ist makroporöses Kieselgel, das in bezug auf inneres Volumen, Porenverteilung, Partikelform und Partikelgrößenverteilung gut kontrolliert kommerziell hergestellt wird.

Die Herstellung der durch Kieselgel verstärkten polymeren Gelpackungen erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in zwei Schritten.

Der erste Schritt erfolgt auf heutigem technischen Niveau in Übereinstimmung mit bekannten Methoden, jedoch unter neuen experimentellen Bedingungen. In diesem Schritt soll eine gewünschte Konzentration an polymerisierbaren Gruppen auf der Oberfläche des Kieselgels gebunden werden. Zu diesem Zweck wird trockenes Kieselgel mit einer Verbindung, die polymerisierbare Gruppen besitzt, direkt oder in einem Lösungsmittel gelöst, in Kontakt gebracht und durch chemische Reaktion an die Oberfläche des Kieselgels gebunden. Als geeignete Reagenzien zur Modifizierung kann man z. B. 3-(Trimethoxysilyl)-propylmethacrylat, 4-(Dimethylchlorsilyl)-styrol oder 4-(Trichlorsilyl)-styrol verwenden. Besonders geeignet ist 4-(Dimethylchlorsilyl)-styrol. Die Konzentration dieser Gruppen kann auch durch Zusatz von unterschiedlichen Mengen an Trimethylchlorsilan variiert werden. Nach gründlichem Waschen des modifizierten Kieselgels werden die restlichen, noch zugänglichen Silanolgruppen auf der Kieselgeloberfläche in an sich bekannter Weise mit einem geeigneten Reagenz verkappt. Als Reagenzien zum Verkappen der Silanolgruppen eignen sich z. B. Trimethylchlorsilan, 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS) oder Ethoxytrimethylsilan. Besonders schonend wirkt HMDS.

Im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zum erfindungsgemäß modifizierten Kieselgel zur Polymerisation geeignete Monomere in Konzentrationen von 0,1 bis 1000 Gew.-%, bezogen auf das ursprünglich eingesetzte Kieselgel zugegeben. Das Monomer enthält bereits einen geeigneten Initiator, in einer Konzentration von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomer. Nach gleichmäßiger Verteilung der Monomere auf der Kieselgeloberfläche erfolgt die Polymerisation. Praktischerweise erfolgt die Polymerisation bei Verwendung von AIBN als Initiator bei Temperaturen zwischen 55 und 70°C. Im Anschluß an die Polymerisa-

tion wird chemisch nicht gebundenes, eluierbares Polymer mit einem geeigneten Lösungsmittel ausgewaschen. Besonders geeignet hierfür sind Methylenchlorid, Toluol oder Tetrahydrofuran.

Die folgenden Beispiele zur praktischen Anwendung verdeutlichen das erfindungsgemäße Verfahren, beschränken dieses jedoch nicht.

Beispiel 1

Die Aktivierung des verwendeten Kieselgels, Matrex Silica Si (mittlerer Porendurchmesser 25 nm, Partikelgröße 0,01 mm), der Firma Amicon (Witten, BRD) erfolgte durch zweistündiges Kochen in 5% Salpetersäure, neutral Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 120°C.

2,5 g des so vorbehandelten Kieselgels wurden in 25 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, nach der Zugabe von 0,021 ml trockenem Pyridin und 0,023 ml 4-(Dimethylchlorsilyl)-styrol wurde zwei Stunden lang bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit trockenem Methylenchlorid erfolgte die Trocknung des modifizierten Kieselgels bei 40°C im Vakuumtrockenschrank. Der Kohlenstoffgehalt des so modifizierten Kieselgels betrug 0,9%, d. h. die Konzentration der Ankergruppe betrug etwa 9%, bezogen auf die maximal mögliche Belegung der Oberfläche mit Ankergruppe.

Zu einer Suspension des modifizierten Kieselgels in 25 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurden 2,5 ml 1,1,1,3,3,3-Hexamethylendisilazan (HMDS) gegeben und bei Raumtemperatur zwei Stunden lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Methylenchlorid erfolgte die Trocknung bei 40°C im Vakuumtrockenschrank. Der Kohlenstoffgehalt des so modifizierten und verkappten Kieselgels betrug 4,08%.

Zu einer Suspension, bestehend aus 2,2 g des modifizierten und verkappten Kieselgels in 25 ml trockenem Methylenchlorid wurden 3,977 g Styrol und 0,209 g Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) gegeben. Nach Schütteln der Suspension und Entfernung des Methylenchlorids am Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum, sowie mehrmaligem Sekurieren des Reaktionskolbens und anschließendem Anlegen eines Vakuums von etwa 120 mbar erfolgte die Polymerisation bei 70°C drei Tage lang.

Im Anschluß an die Polymerisation wurde das Kieselgelpolymer in 50 ml Methylenchlorid suspendiert und sechs Stunden lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren und gründlichem Waschen erfolgte die Trocknung bei 40°C im Vakuumtrockenschrank. Der Kohlenstoffgehalt des Kieselgelpolymers betrug 24,5%, d. h. auf das ursprüngliche Kieselgel berechnet waren insgesamt 37,8% organische Verbindungen und Polymer hinzugefügt worden.

Beispiel 2

Die Aktivierung des verwendeten Kieselgels, Matrex Silica Si (mittlerer Porendurchmesser 25 nm, Partikelgröße 0,01 mm), der Firma Amicon (Witten, BRD) erfolgte durch zweistündiges Kochen in 5% Salpetersäure, neutral Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 120°C.

7,5 g des so vorbehandelten Kieselgels wurden in 75 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, nach der Zugabe von 1,95 ml trockenem Pyridin und einem Gemisch, bestehend aus 0,261 ml 4-(Dimethylsilyl)-styrol und 1,910 ml Chlortrimethylsilan zugegeben

und 20 Stunden lang bei Raumtemperatur, bei gelegentlichem Schütteln stehengelassen. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit trockenem Methylenchlorid erfolgte die Trocknung des modifizierten Kieselgels bei 40°C im Vakuumtrockenschrank. Der Kohlenstoffgehalt des so modifizierten Kieselgels betrug 4,77%.

Zu einer Suspension, bestehend aus 7,0 g des modifizierten Kieselgels in 70 ml trockenem Methylenchlorid, wurden 16,703 g Styrol und 0,879 g Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) gegeben. Nach Schütteln der Suspension und Entfernung des Methylenchlorids am Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum, sowie mehrmaligem Sekurieren des Reaktionskolbens und anschließendem Anlegen eines Vakuums von etwa 120 mbar erfolgte die Polymerisation bei 70°C drei Tage lang.

Im Anschluß an die Polymerisation wurde das Kieselgelpolymer zweimal in 100 ml Methylenchlorid suspendiert und sechs Stunden lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren und gründlichem Waschen erfolgte die Trocknung bei 40°C im Vakuumtrockenschrank.

Der Kohlenstoffgehalt des Kieselgelpolymers betrug 31,9%. Auf das ursprüngliche Kieselgel berechnet waren insgesamt 55,6% organische Verbindungen und Polymer hinzugefügt worden.

Beispiel 3

Die Aktivierung des verwendeten Kieselgels, Matrex Silica Si (mittlerer Porendurchmesser 25 nm, mittlere Partikelgröße 0,01 mm), der Firma Amicon (Witten, BRD) erfolgte durch zweistündiges Kochen in 5% Salpetersäure, neutral Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 120°C.

5 g des so vorbehandelten Kieselgels wurden in 50 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und nach Zugabe von 0,273 ml 3-(Trimethoxysilyl)-propylmethacrylat wurde 8 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit trockenem Methylenchlorid erfolgte die Trocknung des modifizierten Kieselgels bei 40°C im Vakuumtrockenschrank. Der Kohlenstoffgehalt des so modifizierten Kieselgels betrug 5,31%.

Zu einer Suspension des modifizierten Kieselgels in 50 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurden 5 ml 1,1,1,3,3,3-Hexamethylendisilazan (HMDS) gegeben und bei Raumtemperatur zwei Stunden lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Methylenchlorid erfolgte die Trocknung bei 40°C im Vakuumtrockenschrank. Der Kohlenstoffgehalt des so modifizierten und verkappten Kieselgels betrug 5,6%.

Zu einer Suspension bestehend aus 4 g des modifizierten und verkappten Kieselgels in 50 ml trockenem Methylenchlorid wurden 3,268 g 2-Hydroxyethylmethacrylat und 0,084 g Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) gegeben. Nach Schütteln der Suspension und Entfernung des Methylenchlorids am Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum, sowie mehrmaligem Sekurieren des Reaktionskolbens und anschließendem Anlegen eines Vakuums von etwa 120 mbar erfolgte die Polymerisation bei 70°C drei Tage lang. Im Anschluß an die Polymerisation wurde das Kieselgelpolymer in 100 ml Methanol suspendiert und sechs Stunden lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren und gründlichem Waschen des Materials erfolgte die Trocknung bei 40°C im Vakuumtrockenschrank. Der Kohlenstoffgehalt des Kieselgelpolymers betrug 27,67%. Auf das ursprüngliche Kieselgel berechnet waren insgesamt 99,2% organische Verbindungen und Polymer hinzugefügt worden.

Beispiel 4

Die Aktivierung des verwendeten Kieselgels, Nucleosil 300-5 (mittlerer Porendurchmesser 30 nm, Partikelgröße 0,005 mm), der Firma Macherey und Nagel (Düren, BRD) erfolgte durch zweistündiges Kochen in 5% Salpetersäure, neutral Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 120°C.

5,0 g des so vorbehandelten Kieselgels wurden in 50 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, nach der Zugabe von 0,7 ml trockenem Pyridin und einem Gemisch, bestehend aus 0,070 ml 4-(Dimethylsilyl)-styrol und 0,466 ml Chlortrimethylsilan zugegeben und 20 Stunden lang bei Raumtemperatur, bei gelegentlichem Schütteln stehengelassen. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit trockenem Methylenchlorid erfolgte die Trocknung des modifizierten Kieselgels bei 40°C im Vakuumtrockenschrank. Der Kohlenstoffgehalt des so modifizierten Kieselgels betrug 1,59%.

Zu einer Suspension, bestehend aus 5,0 g des modifizierten Kieselgels in 50 ml trockenem Methylenchlorid wurden 9,09 g Styrol und 0,478 g Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) gegeben. Nach Schütteln der Suspension und Entfernung des Methylenchlorids am Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum, sowie mehrmaligem Sekurieren des Reaktionskolbens und anschließendem Anlegen eines Vakuums von etwa 120 mbar erfolgte die Polymerisation bei 70°C drei Tage lang.

Im Anschluß an die Polymerisation wurde das Kieselgelpolymer zweimal in 100 ml Methylenchlorid suspendiert und sechs Stunden lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren und gründlichem Waschen erfolgte die Trennung bei 40°C im Vakuumtrockenschrank.

Der Kohlenstoffgehalt des Kieselgelpolymers betrug 16,8%. Auf das ursprüngliche Kieselgel berechnet waren insgesamt 22,3% organische Verbindungen und Polymer hinzugefügt worden.

Beispiel 5

Die Aktivierung des verwendeten Kieselgels, Matrex Silica Si (mittlerer Porendurchmesser 25 nm, Partikelgröße 0,01 mm), der Firma Amicon (Witten, BRD) erfolgte durch zweistündiges Kochen in 5% Salpetersäure, neutral Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 120°C.

5 g des so vorbehandelten Kieselgels wurden in 50 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, nach der Zugabe von 1,95 ml trockenem Pyridin und 2,13 ml 4-(Dimethylchlorsilyl)-styrol wurde zwei Stunden lang bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit trockenem Methylenchlorid erfolgte die Trocknung des modifizierten Kieselgels bei 40°C im Vakuumtrockenschrank. Der Kohlenstoffgehalt des so modifizierten Kieselgels betrug 9,9%.

Zu einer Suspension des modifizierten Kieselgels in 50 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurden 5,0 ml 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS) gegeben und bei Raumtemperatur zwei Stunden lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Methylenchlorid erfolgte die Trocknung bei 40°C im Vakuumtrockenschrank. Der Kohlenstoffgehalt des so modifizierten und verkappten Kieselgels betrug 10,0%. Zu einer Suspension, bestehend aus 5 g des modifizierten und verkappten Kieselgels in 50 ml trockenem Methylenchlorid wurden 5,966 g Styrol und 0,314 g Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) gegeben. Nach Schütteln der Suspension und Entfernung des Methylenchlorids am Rotationsver-

dampfer unter Wasserstrahlvakuum, sowie mehrmaligem Sekurieren des Reaktionskolbens und anschließendem Anlegen eines Vakuums von etwa 120 mbar erfolgte die Polymerisation bei 70°C drei Tage lang.

Im Anschluß an die Polymerisation wurde das Kieselgelpolymer in 75 ml Methylenchlorid suspendiert und sechs Stunden lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren und gründlichem Waschen erfolgte die Trocknung bei 40°C im Vakuumtrockenschrank. Der Kohlenstoffgehalt des Kieselgelpolymers betrug 46,71%, d.h. auf das ursprüngliche Kieselgel berechnet waren insgesamt 102,6% organische Verbindungen und Polymer hinzugefügt worden.

Beispiel 6

Die Aktivierung des verwendeten Kieselgels, LiChrosorb Si 100 (mittlerer Porendurchmesser 10 nm, Partikelgröße 0,01 mm), der Firma Merck (Darmstadt, BRD) erfolgte durch zweistündiges Kochen in 5% Salpetersäure, neutral Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 120°C.

5,0 g des so vorbehandelten Kieselgels wurden in 50 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, nach der Zugabe von 1,94 ml trockenem Pyridin und 2,279 ml 4-(Dimethylchlorsilyl)-styrol wurde zwei Stunden lang bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit trockenem Methylenchlorid erfolgte die Trocknung des modifizierten Kieselgels bei 40°C im Vakuumtrockenschrank. Der Kohlenstoffgehalt des so modifizierten Kieselgels betrug 9,47%.

Zu einer Suspension des modifizierten Kieselgels in 50 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurden 5,0 ml 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS) gegeben und bei Raumtemperatur zwei Stunden lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Methylenchlorid erfolgte die Trocknung bei 40°C im Vakuumtrockenschrank. Der Kohlenstoffgehalt des so modifizierten und verkappten Kieselgels betrug 9,85%.

Zu einer Suspension, bestehend aus 5 g des modifizierten und verkappten Kieselgels in 50 ml trockenem Methylenchlorid wurden 11,931 g Styrol und 0,62 g Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) gegeben. Nach Schütteln der Suspension und Entfernung des Methylenchlorids am Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum, sowie mehrmaligem Sekurieren des Reaktionskolbens und anschließendem Anlegen eines Vakuums von etwa 120 mbar erfolgte die Polymerisation bei 70°C drei Tage lang.

Im Anschluß an die Polymerisation wurde das Kieselgelpolymer in 75 ml Methylenchlorid suspendiert und sechs Stunden lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren und gründlichem Waschen erfolgte die Trocknung bei 40°C im Vakuumtrockenschrank. Der Kohlenstoffgehalt des Kieselgelpolymers betrug 46,58%, d.h. auf das ursprüngliche Kieselgel berechnet waren insgesamt 102% organische Verbindungen und Polymer hinzugefügt worden.

Beispiel 7

Die Aktivierung des verwendeten Kieselgels, Matrex Silica Si (mittlerer Porendurchmesser 25 nm, Partikelgröße 0,01 mm), der Firma Amicon (Witten, BRD) erfolgte durch zweistündiges Kochen in 5% Salpetersäure, neutral Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 120°C.

5 g des so vorbehandelten Kieselgels wurden in 25 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, nach der Zugabe von 1,95 ml trockenem Pyridin und 2,164 ml 4-(Dimethylchlorsilyl)-styrol wurde zwei Stunden lang bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit trockenem Methylenchlorid erfolgte die Trocknung des modifizierten Kieselgels bei 40°C im Vakuumtrockenschrank. Der Kohlenstoffgehalt des so modifizierten Kieselgels betrug 9,79%.

Zu einer Suspension des modifizierten Kieselgels in 50 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurden 5 ml 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS) gegeben und bei Raumtemperatur zwei Stunden lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Methylenchlorid erfolgte die Trocknung bei 40°C im Vakuumtrockenschrank. Der Kohlenstoffgehalt des so modifizierten und verkappten Kieselgels betrug 10,0%.

Zu einer Suspension, bestehend aus 4 g des modifizierten und verkappten Kieselgels in 40 ml trockenem Methylenchlorid wurden 3,18 g Styrol, 9,104 g Toluol und 0,167 g Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) gegeben. Nach Schütteln der Suspension und Entfernung des Methylenchlorids am Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum, sowie mehrmaligem Sekurieren des Reaktionskolbens mit N₂ und anschließendem Anlegen eines Vakuums von etwa 120 mbar erfolgte die Polymerisation bei 70°C drei Tage lang.

Im Anschluß an die Polymerisation wurde das Kieselgelpolymer in 50 ml Methylenchlorid suspendiert und sechs Stunden lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren und gründlichem Waschen erfolgte die Trocknung bei 40°C im Vakuumtrockenschrank. Der Kohlenstoffgehalt des Kieselgelpolymers betrug 31,3%, d. h. auf das ursprüngliche Kieselgel berechnet waren insgesamt 51,5% organische Verbindung und Polymer hinzugefügt worden.

Beispiel 8

Die Trocknung des verwendeten HEMA 1000 (Hydroxyethylmethacrylats, mittlerer Porendurchmesser 100 nm), bezogen von der Firma Polymer Standards (Mainz, BRD) erfolgte bei 40°C im Vakuumtrockenschrank.

5 g des getrockneten HEMA 1000 wurden in 100 ml trockenem Methylenchlorid suspendiert, nach der Zugabe von 0,1 ml trockenem Pyridin und 0,05 ml Methacrylsäurechlorid wurde bei Raumtemperatur zwei Stunden lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Methylenchlorid erfolgte die Trocknung bei 40°C im Vakuumtrockenschrank.

Zu einer Suspension bestehend aus 50 ml trockenem Methylenchlorid und 5 g des modifizierten HEMA wurden 5,0 g 2-Hydroxyethylmethacrylat und 0,263 g AIBN gegeben. Nach Schütteln der Suspension und Entfernung des Methylenchlorids am Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum, sowie mehrmaligem Sekurieren mit N₂ des Reaktionskolbens und anschließendem Anlegen eines Vakuums von etwa 120 mbar erfolgte die Polymerisation bei 70°C drei Tage lang.

Im Anschluß an die Polymerisation wurde das modifizierte HEMA in 100 ml Methanol suspendiert und sechs Stunden lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren und gründlichem Waschen erfolgte die Trocknung bei 40°C im Vakuumtrockenschrank.

Beispiel 9

Die Aktivierung, Modifizierung und die Polymerisa-

tion des Kieselgels, Matrex Silica Si (mittlerer Porendurchmesser 25 nm, Partikelgröße 0,005 mm) der Firma Amicon (Witten, BRD), erfolgte analog dem Beispiel 2.

3,5 g des gemäß Beispiel 2 polymer modifizierten Kieselgels wurden in 125 ml trockenem Xylol suspendiert und nach Zusatz von 2,5 g 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS) unter Rückfluß 20 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Methylenchlorid erfolgt die Trocknung bei 40°C im Vakuumtrockenschrank.

Genaue Daten des Materials:

Grundmaterial: Matrex Silica Si
Mittlerer Porendurchmesser: 25 nm
Partikelgröße: 0,005 mm
Spezifische Oberfläche: 292 m²/g

Modifiziertes Kieselgel:
Spezifische Oberfläche: 215,4 m²/g
Kohlenstoffgehalt: 4,77% C

Polymer modifiziertes Kieselgel:
Spezifische Oberfläche: 151,4 m²/g
Kohlenstoffgehalt: 31,9%

Füllen der Säule:
Die Füllung der Säule erfolgte nach der Slurry-Methode.

225 g polymer modifiziertes Kieselgel
45 ml Methanol/Dioxan (2:1)
Laufmittel: Methanol/Dioxan (2:1)
Druck: 300 bar
Flow: ca. 4,5 ml/min
Dauer: 2,5 Stunden
Dimensionen der Säule: 250 × 4 mm

Legenden zu den Abbildungen

Abb. 1: Variation der Ankergruppenkonzentration
Vergleich der Elutionsvolumina von chromatographischen Materialien zur GPC, die sich nur in der Konzentration der Ankergruppen (4-Vinyl-phenyl-siloxan) unterscheiden und dabei unterschiedliche Ausschlußgrenzen für Substanzen verschiedenen Molekulargewichts ergeben. Als Referenz ist nicht modifiziertes Kieselgel [pur] angegeben. Angegeben ist jeweils der Bruchteil der maximal möglichen Ankergruppenkonzentration (1/3; 1/11; 1/31; 1/100).

Abb. 2: Variation der Polymerisationszeit
Entsprechend einem Kieselgel mit 1/11 der möglichen Ankergruppen wurden unter sonst gleichen Bedingungen die Polymerisationszeiten variiert und das GPC-Verhalten der resultierenden Materialien geprüft.
pur = Referenzkieselgel unmodifiziert. Zeiten 1 h; 2 h; 4 h.

Abb. 3: Variation des Inertlösungsmittels
Unter sonst gleichen Bedingungen bei der Herstellung wurde das Monomer mit einem Inertlösungsmittel (Toluol) verdünnt und das GPC-Verhalten der resultierenden Materialien untersucht. 1/0 keinen Verdünnung; in den übrigen Versuchen auf ein Volumenteil Monomer 1, 3, 7, 11 und 15 Volumenteile Inertlösungsmittel.

Abb. 4: Variation der AIBN-Konzentration
Unter sonst gleichen Bedingungen wurde die Initiatorkonzentration (AIBN) variiert und anschließend das GPC-Verhalten der Materialien untersucht.
0,1, 1,0, 2,5 und 5,0 Gew.-% AIBN auf Monomeranteil.

Abb. 5a—c: Gelchromatographische Trennungen von Polystyrol 111 000 (PST-111 000), Polystyrol 5000 (PST-5000), Tristearin, Triakontan (C 30), Eikosan (C 20), Tetradecan (C 14), Octan (C 8) und Benzol, bei verschiedenen Flußraten. Säule nach Beispiel 9.

Patentansprüche

1. Partikel zur Chromatographie mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 1—50 μm , deren Matrix aus anorganischem oder organischem, polymeren und porösen Hartmaterial gebildet wird, die als Säulenpackungsmaterial in der Chromatographie, speziell in der Gelpermeationschromatographie, geeignet sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Poren der Matrix durch ein Netz von an die Oberfläche der Poren chemisch gebundenen Polymerketten ausgefüllt sind. Das Polymernetzwerk ist für Lösungsmittel und z. T. für gelöste Substanz permeabel, wobei durch die Dichte dieses Netzwerkes der Ausschlußgrenzbereich für die GPC zwischen 200 bis 200 000 variiert werden kann.
2. Verfahren zur Herstellung der Partikel zur Chromatographie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Poren der Matrix durch ein Netz von an die Oberfläche der Poren chemisch gebundenen Polymerketten ausgefüllt sind. Das Polymernetzwerk ist für Lösungsmittel und z. T. für gelöste Substanz permeabel, wobei durch die Dichte dieses Netzwerkes der Ausschlußgrenzbereich für die GPC zwischen 200 bis 200 000 variiert werden kann.
3. Poröse Partikel zur Chromatographie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Oberfläche des porösen Hartmaterials zunächst zur Polymerisation geeignete Gruppe in bestimmten Konzentrationen kovalent gebunden werden und daß nach der Zugabe einer polymerisationsfähigen Monomermischung und eines Polymerisationsinitiators die Bildung des Polymers erfolgt, bei der die freien Räume der sogenannten Poren der Partikel mit kovalent gebundenem Polymer gefüllt werden.
4. Verfahren zur Herstellung der porösen Partikel zur Chromatographie gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Oberfläche des porösen Hartmaterials zunächst zur Polymerisation geeignete Gruppen in bestimmten Konzentrationen kovalent gebunden werden und daß nach der Zugabe einer polymerisationsfähigen Monomermischung und eines Polymerisationsinitiators die Bildung des Polymers erfolgt, bei der die freien Räume der sogenannten Poren der Partikel mit kovalent gebundenem Polymer gefüllt werden.
5. Poröse Partikel zur Chromatographie gemäß Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Poren befindlichen Polymere auch ohne zugesetzten Vernetzer eine Netzwerkstruktur besitzen, die sich durch die Zahl der auf der Oberfläche des Hartmaterials gebundenen polymerisationsfähigen Gruppen (üblicherweise zwischen 0,01 und 3,0 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$) kontrollieren läßt. Die Netzwerkstruktur beeinflußt die Permeation niedermolekularer Substanzen im Polymer stark.
6. Verfahren zur Herstellung der porösen Partikel zur Chromatographie gemäß Anspruch 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zahl der auf der Oberfläche des Hartmaterials gebundenen

polymerisationsfähigen Gruppen (zwischen 0,01 und 3,0 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$) variiert und dadurch die Netzwerkstruktur im Polymer und damit die Permeation niedermolekularer Substanzen im Polymer stark beeinflußt.

7. Poröse Partikel zur Chromatographie gemäß Anspruch 1, 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichte der Polymerketten in den Poren durch die Menge des eingebrachten Polymers beeinflussbar ist und hierdurch sich die scheinbare Porosität im Polymeranteil variieren läßt.
8. Verfahren zur Herstellung der porösen Partikel zur Chromatographie gemäß Anspruch 2, 4 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß durch Verdünnen der Monomermischung mit einem hochsiedenden Inertlösungsmittel (z. B. Toluol, Xylol o. ä.) die Menge des gebildeten Polymers in den Poren variierbar ist, wodurch sich die scheinbare Porosität kontrollieren läßt.
9. Poröse Partikel zur Chromatographie gemäß Anspruch 1, 3, 5 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer in den Poren unter Zusatz von 0,01 bis 40% Vernetzerkomponente hergestellt wird und sich hierdurch zusätzlich die Permeabilität für Substanzen im Polymer variieren läßt.
10. Verfahren zur Herstellung poröser Partikel zur Chromatographie gemäß Anspruch 2, 4, 6 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer in den Poren unter Zusatz von 0,01 bis 40% Vernetzerkomponente hergestellt wird und sich hierdurch die Permeabilität für Substanzen im Polymer variieren läßt.
11. Poröse Partikel zur Chromatographie gemäß Anspruch 1, 3, 5, 7 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Hartmaterial poröse Kieselgele, Aluminiumoxid, Glas, Zeolithe, Celite oder makroporöse Polymere auf der Basis von Vinyl, Vinyliden, Methacrylat, Acrylat o. ä. allgemein gebräuchlichen Monomeren mit üblichen Vernetzern wie Divinylbenzol, Glykoldimethacrylat, Methylenbisacrylamid verwendet werden. Grundsätzlich können jedoch alle porösen Materialien mit einer ausreichenden Inertheit und mechanischen Stabilität mit mittlerem Porendurchmesser von 6—500 nm, einem Porenvolumen von 0,1—3 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 1—50 μm verwendet werden.
12. Verfahren zur Herstellung der porösen Partikel zur Chromatographie gemäß Anspruch 2, 4, 6, 8 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Hartmaterial poröse Kieselgele, Aluminiumoxid, Glas, Zeolithe, Celite oder makroporöse Polymere auf der Basis von Vinyl, Vinyliden, Methacrylat, Acrylat o. ä. allgemein gebräuchlichen Monomeren mit üblichen Vernetzern wie Divinylbenzol, Glykoldimethacrylat, Methylenbisacrylamid verwendet werden. Grundsätzlich können jedoch alle porösen Materialien mit einer ausreichenden Inertheit und mechanischen Stabilität mit mittlerem Porendurchmesser von 6—500 nm, einem Porenvolumen von 0,1—3 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 1—50 μm verwendet werden.
13. Poröse Partikel zur Chromatographie nach Anspruch 1, 3, 5, 7, 9 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß poröses Kieselgel als Hartmaterial verwendet wird.
14. Verfahren zur Herstellung der porösen Partikel zur Chromatographie gemäß Anspruch 2, 4, 6, 8, 10 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß poröses Kie-

selgel als Hartmaterial verwendet wird.

15. Poröse Partikel zur Chromatographie nach Anspruch 13, die in an sich bekannter Weise mit polymerisierbaren Gruppierungen (Doppelbindungen, Carboxylgruppen, Aminogruppen, Hydroxylgruppen oder Gruppierungen zum Binden fertiger Polymere) in Form von Organosilanen über Siloxangruppierungen an die Oberfläche des Kieselgels gebunden werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration dieser Gruppe zwischen 0,01–6 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ genau eingestellt wird. Dieses kann durch Mischen mit einem Überschuß an polymerisationsinaktivem Silan wie z. B. Trimethylchlorsilan oder Hexamethyldisilazan oder durch starkes Verdünnen erfolgen. Nach dem Binden der Organosilane werden die restlichen Silanolgruppen mit z. B. Trimethylchlorsilan oder Hexamethyldisilazan möglichst vollständig verkappt (Umsetzung in CCl_4 oder ähnlichen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur oder bis 100°C).

16. Verfahren zur Herstellung von porösen Partikeln zur Chromatographie nach Anspruch 15, wobei in an sich bekannter Weise polymerisierbare Gruppierungen (Doppelbindungen, Carboxylgruppen, Aminogruppen, Hydroxylgruppen oder Gruppierungen zum Binden fertiger Polymere) in Form von Organosilanen über Siloxangruppierungen an die Oberfläche des Kieselgels gebunden werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration dieser Gruppen zwischen 0,01–6 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ genau eingestellt wird. Dieses kann durch Mischen mit einem Überschuß an polymerisationsinaktivem Silan wie z. B. Trimethylchlorsilan oder Hexamethyldisilazan oder durch starkes Verdünnen erfolgen. Nach dem Binden der Organosilane werden die restlichen Silanolgruppen mit z. B. Trimethylchlorsilan oder Hexamethyldisilazan möglichst vollständig verkappt (Umsetzung in CCl_4 oder ähnlichen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur oder bis 100°C).

17. Poröse Partikel zur Chromatographie nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß für die patentgemäße Polymerisation eine Mischung aus Monomer (z. B. Styrol, Methylmethacrylat, Acrylamid, Hydroxyethylenmethacrylat) und Initiator (z. B. Azobisisobutyronitril, Benzoylperoxid) in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel (z. B. Methylenchlorid, Tetrahydrofuran, Diethylether) auf das nach Anspruch 15 mit Ankergruppen modifizierte poröse Kieselgel gebracht wird. Das Lösungsmittel wird unter Rühren oder Rotieren im Vakuum von 50 bis 0,1 mbar bei 0–60°C entfernt. Nach Sekurieren mit Stickstoff wird bei einer Temperatur von 30–120°C während 1–100 Stdn. polymerisiert. Der Überschuß an nicht kovalent an das Kieselgel gebundenem Polymer wird mit einem für dieses Polymer gutem Lösungsmittel extrahiert.

18. Verfahren zur Herstellung der porösen Partikel zur Chromatographie nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß für die patentgemäße Polymerisation eine Mischung aus Monomer (z. B. Styrol, Methylmethacrylat, Acrylamid, Hydroxyethylenmethacrylat) und Initiator (z. B. Azobisisobutyronitril, Benzoylperoxid) in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel (z. B. Methylenchlorid, Tetrahydrofuran, Diethylether) auf das nach Anspruch 15 mit Ankergruppen modifizierte poröse Kieselgel gebracht wird. Das Lösungsmittel wird unter Rühren

oder Rotieren im Vakuum von 50 bis 0,1 mbar bei 0–60°C entfernt. Nach Sekurieren mit Stickstoff wird bei einer Temperatur von 30–120°C während 1–100 Stdn. polymerisiert. Der Überschuß an nicht kovalent an das Kieselgel gebundenem Polymer wird mit einem für dieses Polymer guten Lösungsmittel extrahiert.

19. Poröse Partikel zur Chromatographie gemäß Anspruch 13 und 17, dadurch gekennzeichnet, daß ein deutlicher Überschuß an Monomervolumen in Verhältnis zum Porenvolumen der Partikel benutzt wird (105–400%) und daß der nicht kovalent gebundene Anteil an Polymer nach der Polymerisation mit einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Methylenchlorid, Toluol, Essigester, Methanol oder Wasser, herausgelöst wird.

20. Verfahren zur Herstellung der porösen Partikel zur Chromatographie gemäß Anspruch 14 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß ein deutlicher Überschuß an Monomervolumen im Verhältnis zum Porenvolumen der Partikel benutzt wird (105–400%) und daß der nicht kovalent gebundene Anteil an Polymer nach der Polymerisation mit einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Methylenchlorid, Toluol, Essigester, Methanol oder Wasser, herausgelöst wird.

21. Poröse Partikel zur Chromatographie gemäß den Ansprüchen 1–20, dadurch gekennzeichnet, daß sie in eine Chromatographiesäule gefüllt sind.

22. Poröse Partikel zur Chromatographie gemäß Anspruch 21 in eine Chromatographiesäule gefüllt, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Gelpermeationschromatographie verwendet werden.

23. Chromatographiesäulen für die Gelpermeationschromatographie, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit Partikeln gemäß Anspruch 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17 und 19 gefüllt sind.

24. Anwendung der Partikel gemäß Anspruch 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17 und 19 als Säulenfüllmaterial für die Chromatographie.

25. Anwendung der durch die Verfahren gemäß Anspruch 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 und 18 zubereiteten Partikel als Material für die Füllung von Säulen für die Chromatographie.

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —

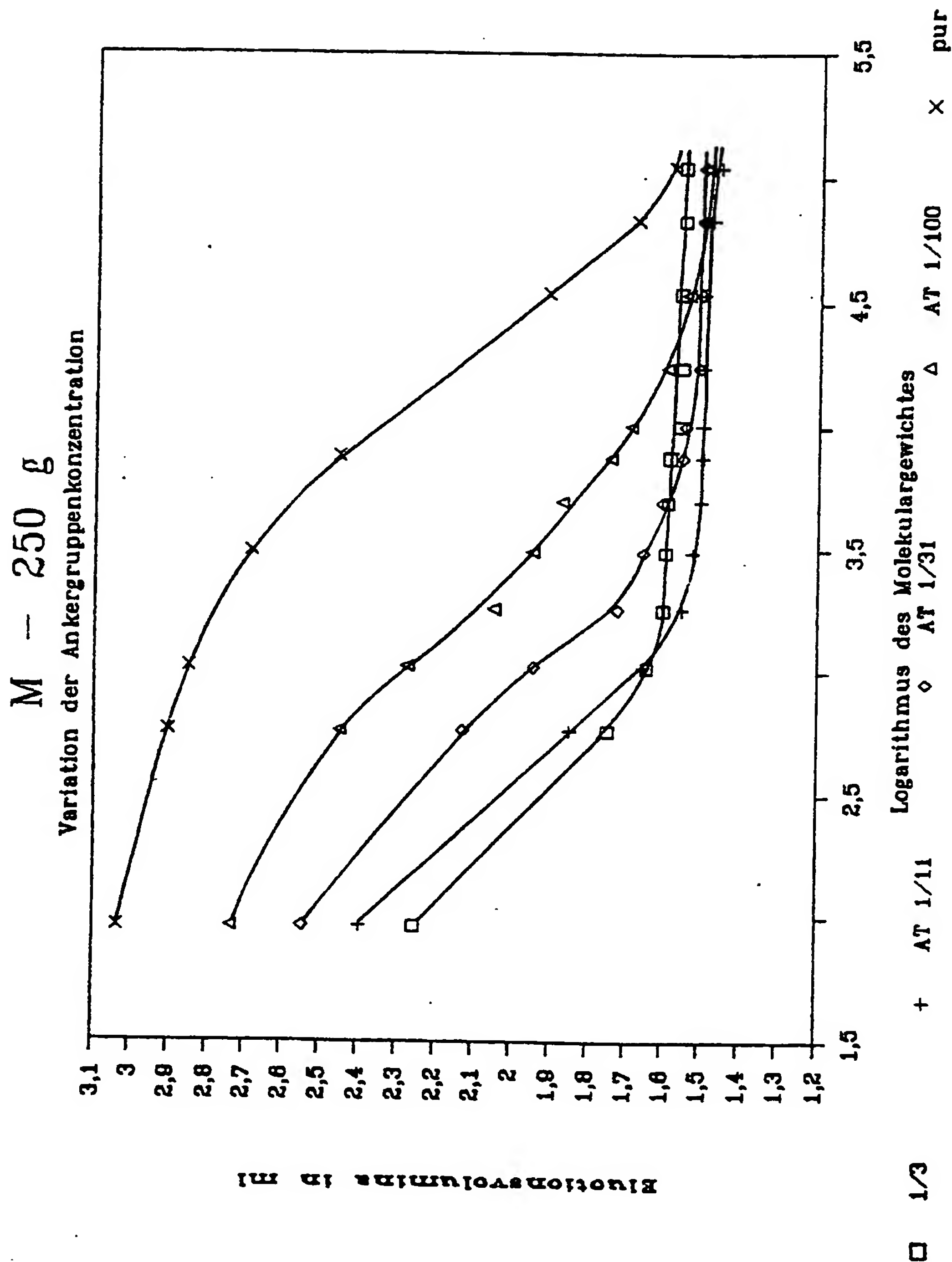


Abb. 1

M 250g pol 1/11

Variation der Polymerisationszeit

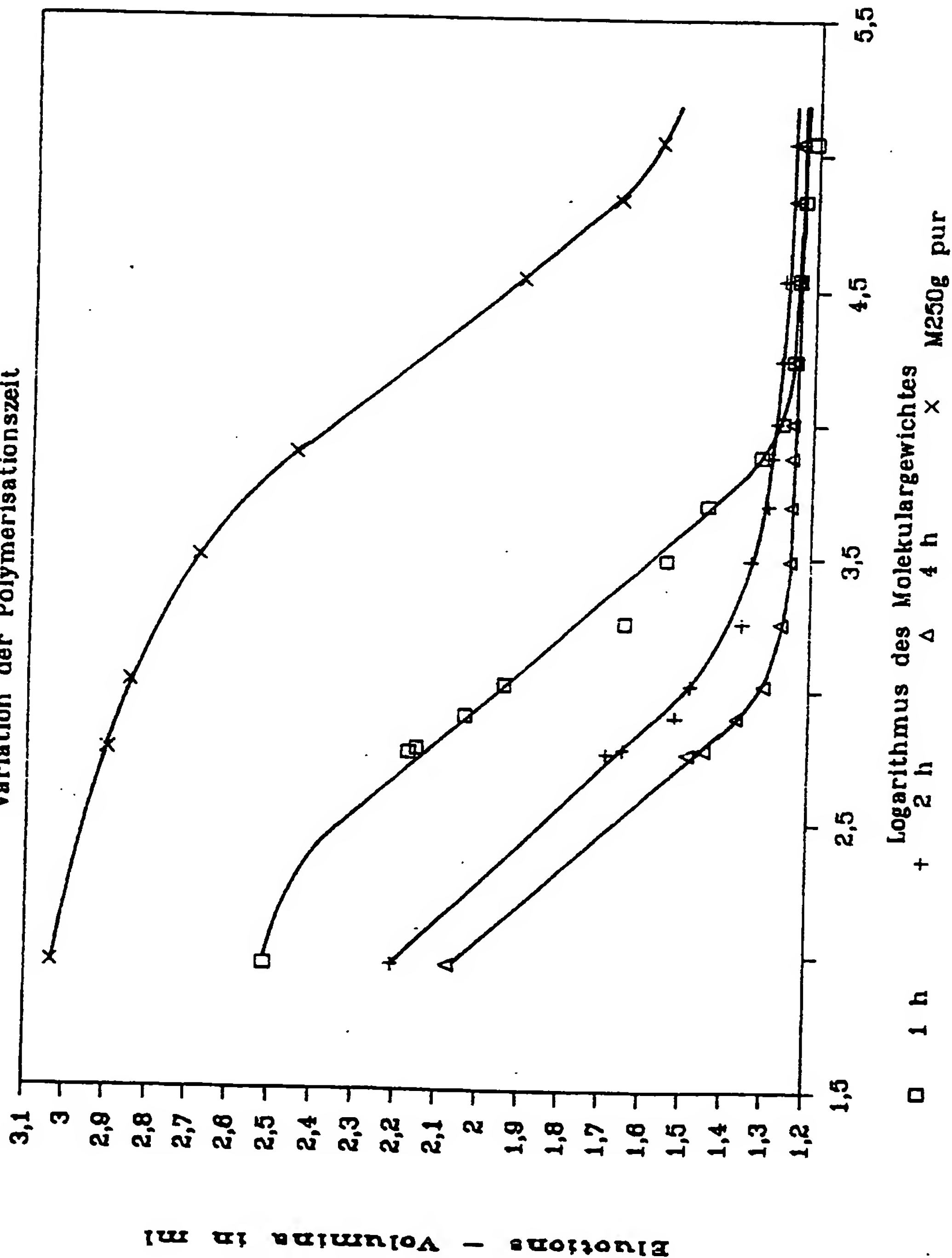


Abb. 2

M 250 g

Variation des Inertlösungsmittels

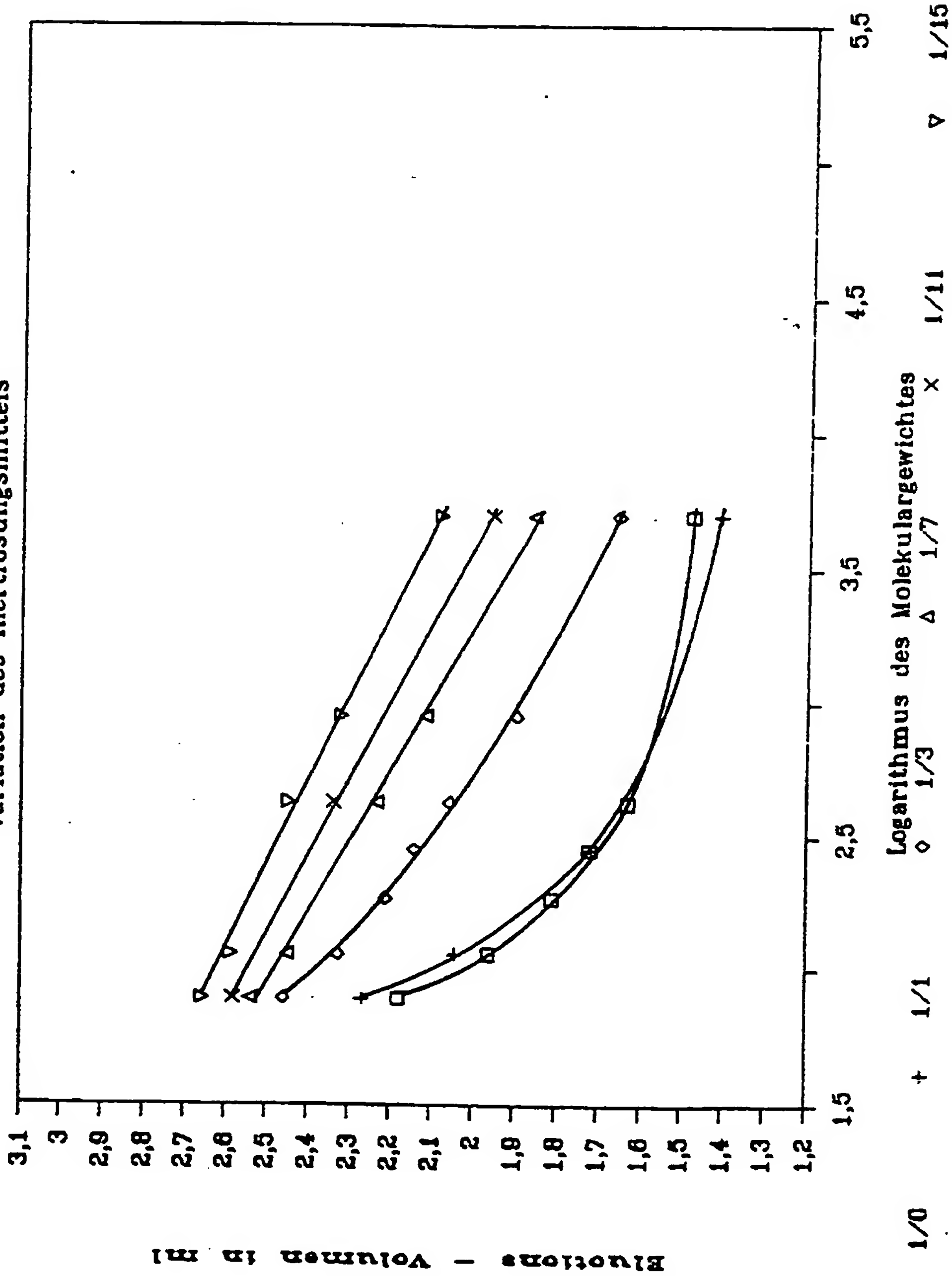


Abb. 3

M - 250 g
Variation der AIBN-Konzentration

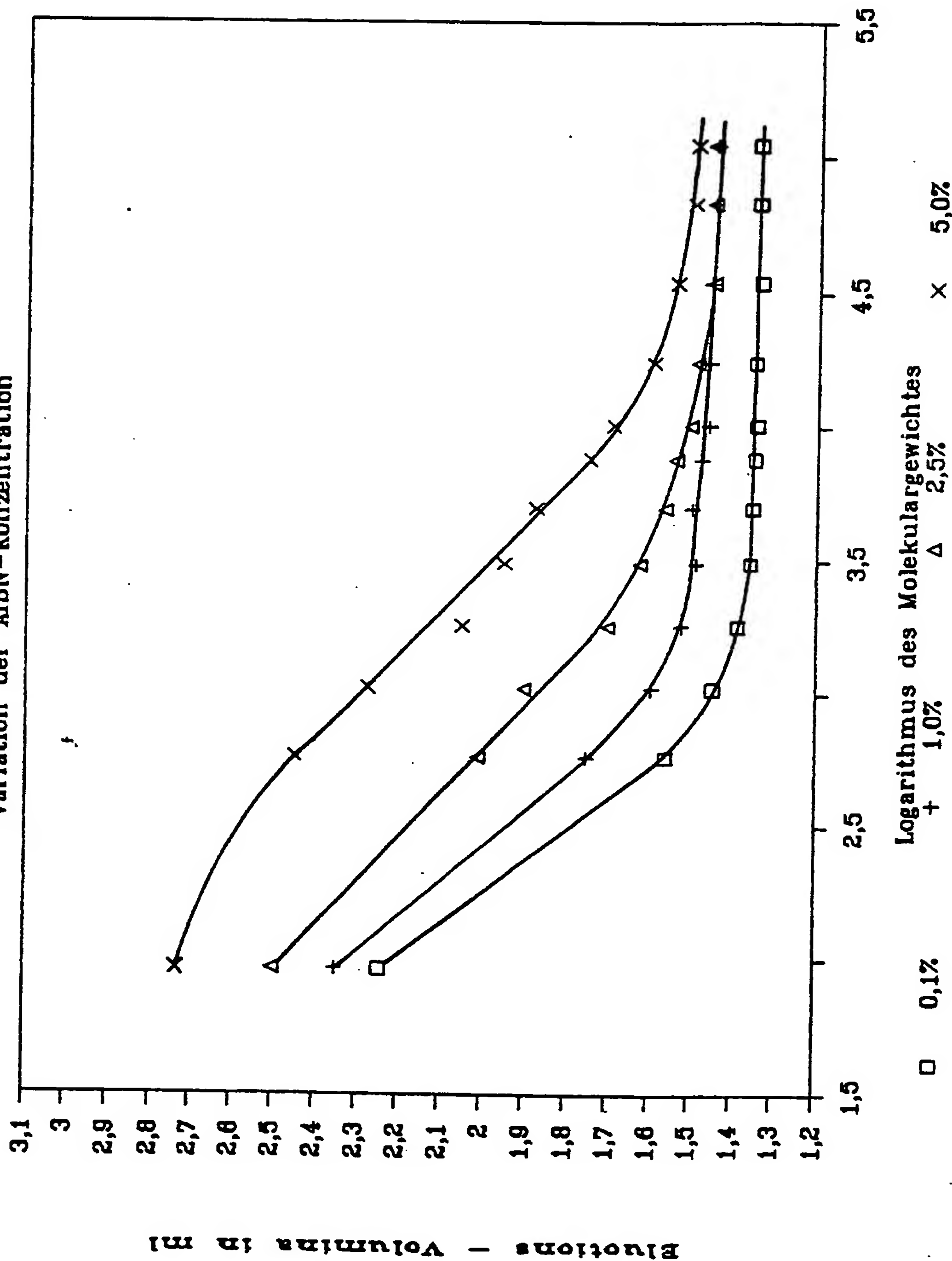


Abb. 4

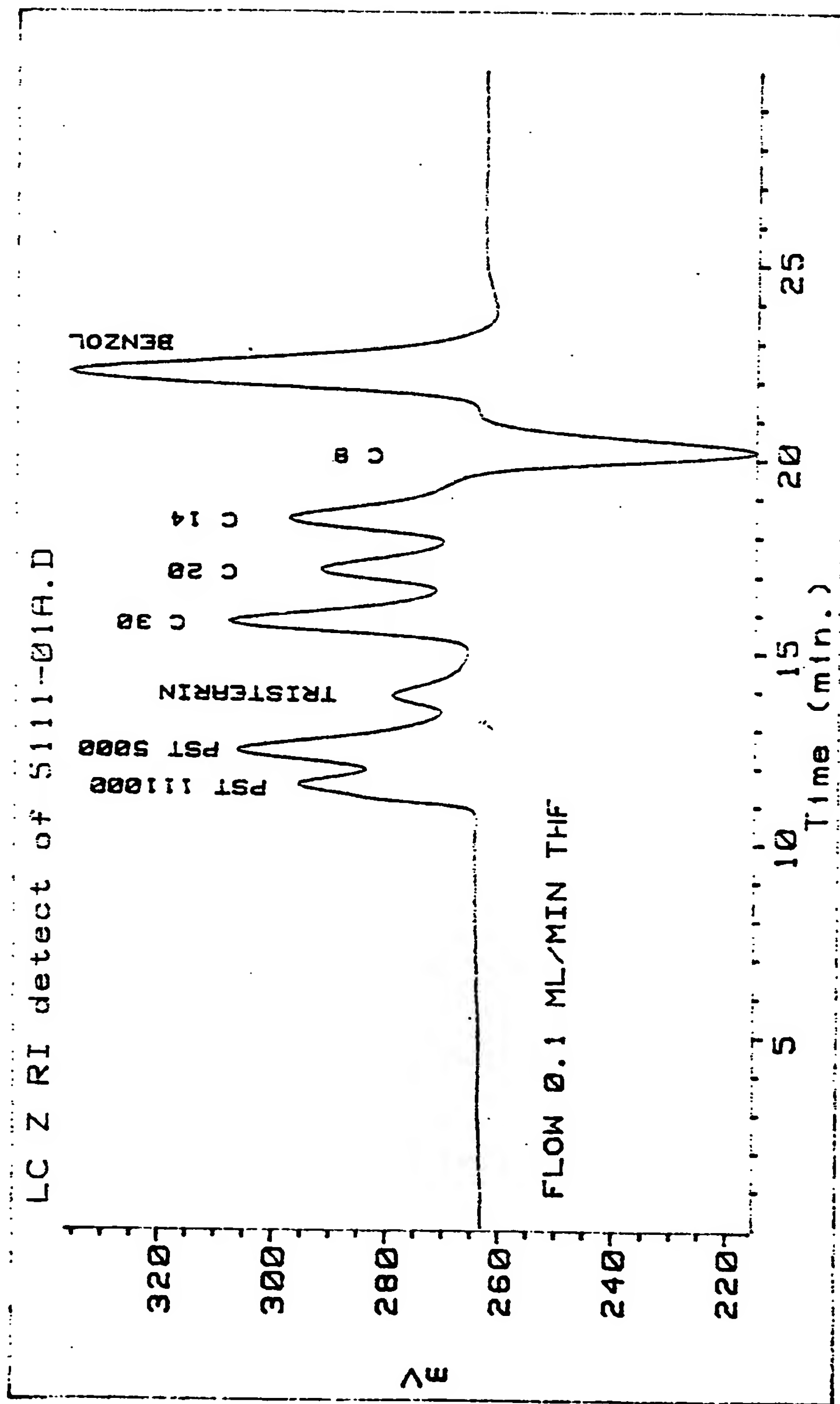


Abb. 5a